

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant(s): KOYAMA, et al.
Serial No.: Not yet assigned
Filed: January 28, 2004
Title: POLYISOCYANATE COMPOUND, PROCESS FOR
PRODUCING THE COMPOUND, POLYADDITION
COMPOSITION AND POWDER COATING MATERIAL
Group: Not yet assigned

LETTER CLAIMING RIGHT OF PRIORITY

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

January 28, 2004

Sir:

Under the provisions of 35 USC 119 and 37 CFR 1.55, the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on Japanese Patent Application No.(s) 2003-019244, filed January 28, 2003.

A certified copy of said Japanese Application is attached.

Respectfully submitted,

ANTONELLI, TERRY, STOUT & KRAUS, LLP



William I. Solomon
Registration No. 28,565

WIS/alb
Attachment
(703) 312-6600

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 月 2 8 日
Date of Application:

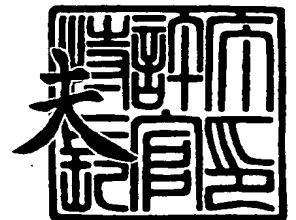
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 1 9 2 4 4
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 1 9 2 4 4]

出 願 人 三 菱 瓦 斯 化 学 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 2 月 2 4 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康



出 証 番 号 出 証 特 2 0 0 3 - 3 1 0 6 7 2 9

【書類名】 特許願

【整理番号】 P2002-418

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09D 5/03

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡 5 丁目 6 番 2 号 三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内

 【氏名】 小山 剛司

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡 5 丁目 6 番 2 号 三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内

 【氏名】 野村 岳志

【特許出願人】

 【識別番号】 000004466

 【氏名又は名称】 三菱瓦斯化学株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100117891

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 永井 隆

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 025737

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

 【包括委任状番号】 0102335

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリイソシアネート化合物、その製造方法、重付加組成物、および粉体塗料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 潜在 NCO 含有量 16～30 重量%、イソシアヌレート比率（イソシアヌレート基含有率 $\times 100 /$ （イソシアヌレート基含有率 + ウレトジオン基含有率））5%未満であるポリイソシアネート化合物。

【請求項 2】 反応温度が $-10 \sim 80^{\circ}\text{C}$ 、ウレトジオン触媒の共存下で、ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサンを 2 量化させることを特徴とする、潜在 NCO 含有量 16～30 重量%、イソシアヌレート比率（イソシアヌレート基含有率 $\times 100 /$ （イソシアヌレート基含有率 + ウレトジオン基含有率））5%未満であるポリイソシアネート化合物の製造方法。

【請求項 3】 ウレトジオン触媒がトリス（ジアルキルアミノ）ホスフィンである請求項 2 記載のポリイソシアネート化合物の製造方法。

【請求項 4】 請求項 1 記載のポリイソシアネート化合物、分子中 2 以上の活性水素を有する活性水素化合物（A）、および分子中 1 の活性水素を有する活性水素化合物（B）からなる重付加組成物であって、ポリイソシアネート組成物中のイソシアネート基に対する活性水素の比（活性水素 / イソシアネート基）が 1.0～2.0 であり、（B）に対する（A）の活性水素当量比が 1～99 である重付加組成物。

【請求項 5】 ポリエステルポリオール、アクリルポリオール、フッ素化ポリオールから選ばれた 1 種以上の主剤、および請求項 4 記載の重付加組成物を含む硬化剤からなる粉体塗料。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、ウレトジオン基を含むポリイソシアネート化合物、その製造方法、及びそれを用いた重付加組成物に関する。該重付加組成物のウレトジオン基は、加熱によりイソシアネートを遊離することから、ポリウレタン系熱硬化型樹脂の

硬化剤原料として有用で、粉体塗料等に用いることができる。

【0002】

【従来の技術】

有機溶剤系塗料は安全性および衛生性等の問題から、溶剤を用いない塗料、例えば水系塗料、粉体塗料へと移行する状況である。粉体塗料は、塗料を回収して再使用できるので環境汚染も少なく、また厚膜形成が可能であり塗膜物性の向上が期待できる。特にポリウレタン系粉体塗料は耐候性、塗膜物性に優れており、有機溶剤系塗料の代替として期待されている。したがって、家電製品、建材、自動車部品、事務家具、電気機器部品の塗料として有用で、本発明の粉体塗料を塗装したプレコート金属は、家庭電気製品、建材、道路資材、自動車部品及び自動車本体、事務家具及び電気機器部品として使用できる。

【0003】

現在のポリウレタン系粉体塗料は、主剤としてポリエステルポリオールを用い、硬化剤として脂環族ジイソシアネートであるイソホロンジイソシアネート（以下IPDIと略する。）のイソシアネート基を ϵ -カプロラクタムのようなブロック剤でブロックしたものをを用いるものが主流となっている（特許文献1参照）。

【0004】

しかし、この方法は塗装焼付け時にブロック剤を解離させてポリオールと架橋反応をさせるため、放出される ϵ -カプロラクタムは人体に有害な作用を及ぼし、かつ炉の汚染の原因にもなる。この欠点を解決するために、IPDIを用いたウレトジオンの製造方法（特許文献2参照）、ウレトジオン基を含有する重付加組成物の製造方法（特許文献3参照）、そして、その重付加組成物を硬化剤とする粉体塗料（特許文献4参照）により、ブロック剤を使用しないウレトジオン基を有する重付加組成物が公表されている。ウレトジオン基はイソシアネート基が2量化したもので、通常、ウレトジオン基とポリオールとは反応しない。塗装焼付け時にウレトジオン基が再び2のイソシアネート基に解離し、ポリオールと反応することができ、粉体塗料用硬化剤として有用である。したがって、ウレトジオン基含有量が塗装焼き付け時のNCO含有量となり、これを潜在NCO含有量

と定義する。

【0005】

IPDIは脂環族イソシアネートであるため塗膜耐候性は芳香族イソシアネートより良好であるが、IPDIウレトジオン硬化剤は粘度が高いために、粉体塗料の塗膜表面平滑性に問題があり、また化学構造的にイソシアネート基が非対称であるため解離温度が高く、ゲル分率が上がらず、塗膜の耐衝撃性等の機械的物性にも欠点があるため、市場要求を満足させるには十分なものでなかった。そこでIPDIウレトジオン硬化剤の欠点を補うために重付加組成物の製造にジオールとしてポリエステルポリオール或いはポリカーボネートポリオールを用いている（特許文献5参照）。しかし、この方法では潜在NCO含有量が低下し、硬化剤の添加量が多くなり、経済的に不利である。同様に脂肪族ジイソシアネートであるヘキサメチレンジイソシアネート（以下HDIと略する。）を原料としたウレトジオン基含有ポリイソシアネート組成物は、耐ブロッキング性が良好でなく、粉体塗料に適してはいなかった。ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサンを用いてブロック剤を使用しないウレトジオン硬化剤の例はあるが（特許文献6参照）、イソシアヌレート比率（イソシアヌレート基含有率 $\times 100$ /（イソシアヌレート基含有率+ウレトジオン基含有率））が高く、ウレトジオン基含有率が低いために、硬化剤の添加量が多くなってコストが高くなり、硬化剤としては不十分であった。

【0006】

【特許文献1】

特公昭61-31744号公報

【特許文献2】

特公平3-80790号公報

【特許文献3】

特公昭64-11052号公報

【特許文献4】

特公昭64-5627号公報

【特許文献5】

特開平 7-82339 号公報

【特許文献 6】

特開平 10-182787 号公報

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記した従来に知られるウレトジオン基含有ポリイソシアネート化合物及びその重付加組成物にみられる欠点を解消するポリイソシアネート化合物とその製造方法および重付加組成物を提供するものである。すなわち本発明により得られた重付加組成物を特に粉体塗料等の硬化剤に用いた場合に、表面平滑性や耐候性、及び機械的物性に優れる塗膜を形成し、提供することを目的とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサンより得られるウレトジオン基を含むポリイソシアネート化合物、および、分子中 2 以上の活性水素および分子中 1 の活性水素を持つ活性水素化合物と重付加反応させることにより得られる重付加組成物を硬化剤として用いると、従来の問題点が全て解消される知見を得、本発明に至った。

【0009】

すなわち、本発明は、潜在 NCO 含有量 16～30 重量%、イソシアヌレート比率（イソシアヌレート基含有率 $\times 100 /$ （イソシアヌレート基含有率 + ウレトジオン基含有率）5%未満であるポリイソシアネート化合物に関するものである。

【0010】

また、本発明は、反応温度が $-10 \sim 80^{\circ}\text{C}$ 、ウレトジオン触媒の共存下でビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサンを 2 量化させることを特徴とする、潜在 NCO 含量 16～30 重量%、イソシアヌレート比率（イソシアヌレート基含有率 $\times 100 /$ （イソシアヌレート基含有率 + ウレトジオン基含有率）5%未満であるポリイソシアネート化合物の製造方法に関するものである。

【0011】

更に、本発明は、上記ポリイソシアネート化合物、分子中2以上の活性水素を有する活性水素化合物（A）、および分子中1の活性水素を有する活性水素化合物（B）からなる重付加組成物であって、ポリイソシアネート組成物中のイソシアネート基に対する活性水素の比（活性水素／イソシアネート基）が、1.0～2.0であり、（B）に対する（A）の当量比が1～99である重付加組成物に関するものである。

【0012】

更に、本発明は、ポリエステルポリオール、アクリルポリオール、フッ素化ポリオールから選ばれた1種以上の主剤、および上記重付加組成物を含む硬化剤からなる粉体塗料に関するものである。

【0013】**【発明の実施の形態】**

本発明のポリイソシアネート化合物とはビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサンをウレトジオン化したポリイソシアネートであって、潜在NCO含有量が16～30重量%、イソシアヌレート比率（イソシアヌレート基含有率×100／（イソシアヌレート基含有率＋ウレトジオン基含有率）が5%未満であるポリイソシアネート化合物であり、残存モノマー（ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン）の含有量は5重量%以下である。化合物の分析はゲルパーミエーションクロマトグラフィ（以下GPCと略する。）測定、赤外分光測定で求めることができる。残存モノマー濃度は、GPC測定によるピーク面積比から検量線で求めた。残存モノマー濃度が5重量%を越えると潜在NCO含有量が少なく、経済的に不利である。本発明の潜在NCO含有量は、ウレトジオン化したポリイソシアネート化合物を180℃で1時間、加熱処理した後に、滴定により測定したNCO含有量である。潜在NCO含有量が16%重量未満では、硬化剤の添加量が多くなり経済的に不利である。また、潜在NCO含有量は30重量%を越えると粘度が高くなり、重付加組成物の合成ができなくなる。イソシアヌレート比率は、赤外分光測定により得られたイソシアヌレート基とウレトジオン基の吸収強度をもとに、イソシアヌレート基含有率×100／（イソシアヌレート基含

有率+ウレトジオン基含有率)の式より求められる。イソシアヌレート比率が5%以上では粘度が高くなり、重付加組成物合成時にゲル化を起こす。

【0014】

本発明のビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサンとしては、1,3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、および1,4-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサンが挙げられる。また、これらの混合物も用いられる。

【0015】

本発明のポリイソシアネート化合物の製造方法は以下のように実施される。反応系には溶剤を用いても、用いなくてもよい。ただし、溶剤を用いる際には、イソシアネート基に対し反応活性を持たない溶剤を選択しなければならない。ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサンに、或いはビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサンおよび溶剤に、ウレトジオン触媒を加えウレトジオン化する。反応はGPC測定、赤外分光測定、屈折率測定等で追跡する事ができる。本発明のポリイソシアネート化合物を得るための反応温度は、-10~80℃である。-10℃より低いと、反応速度が遅すぎるために反応時間が長くまたウレトジオン触媒添加量が多くなり、経済的観点から適当ではない。80℃を越えると、着色や副反応が起こるために好ましくない。次いで、ポリイソシアネート化合物を反応液から分離するために薄膜蒸発法により、未反応のビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、ウレトジオン触媒および/または溶剤を除去して得る。その際に、未反応ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサンとウレトジオン触媒とを同時に回収する。蒸留分離したビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサンとウレトジオン触媒は、再び反応に使用することができる。

【0016】

本発明で用いるウレトジオン触媒は、2分子のビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサンからウレトジオン基を優先的に生成させる触媒であり、例えば、トリス(ジメチルアミノ)ホスフィン、トリス(ジエチルアミノ)ホスフィン、トリエチルホスフィン、トリ-n-プロピルホスフィン、トリイソプロピルホスフィン、トリ-n-ブチルホスフィン、トリイソブチルホスフィン、トリ-t e

r t-ブチルホスフィン、トリ-n-ヘキシルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリ-n-オクチルホスフィン、トリベンジルホスフィン、ベンジルジメチルホスフィンなどの三価のリン化合物や、三フッ化ホウ素、三塩化亜鉛などのルイス酸などが挙げられる。特に、炭素数1～6の脂肪族、脂環族アルキル基を持つトリス（ジアルキルアミノ）ホスフィンが好ましく、具体的にはトリス（ジメチルアミノ）ホスフィン、トリス（ジエチルアミノ）ホスフィン、トリス（ジシクロヘキシル）ホスフィン等が挙げられる。ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサンの対して、これらの1種以上を、0.01～10重量%、好ましくは0.1～2重量%の範囲で用いる。

【0017】

本発明の重付加組成物は、上記ポリイソシアネート化合物、分子中2以上の活性水素を有する活性水素化合物（A）、および分子中1の活性水素を有する活性水素化合物（B）からなる重付加組成物であって、ポリイソシアネート化合物中のイソシアネート基に対する活性水素の比（活性水素／イソシアネート基）が、1.0～2.0の範囲であり、（B）に対する（A）の当量比が1～99の範囲である重付加組成物である。

【0018】

本発明の分子中に2以上の活性水素を有する活性水素化合物（A）としては、脂肪族、脂環族、芳香族ジオールあるいはジアミンが挙げられ、例えば具体的に、エチレングリコール、エチレンジアミン、1,3-プロパングジオール、1,2-プロパングジオール、2-メチル-1,3-プロパングジオール、1,4-ブタングジオール、1,3-ブタングジオール、1,4-ペンタングジオール、1,5-ペンタングジオール、1,6-ヘキサングジオール、1,6-ヘキサングジアミン、1,5-ヘキサングジオール、1,2-ヘキサングジオール、2,5-ヘキサングジオール、オクタングジオール、ノナングジオール、デカングジオール、ジエチレングリコール、1,4-ビス（ヒドロキシメチル）シクロヘキサン、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、シクロヘキサングジオール、フェニルヒドロキノン、ジヒドロキシナフタレン、ヒドロキノン等が挙げられる。また、トリメチロールプロパン等のようなトリオール類やペンタエリストール等のようなテトラオー

ル類を添加してもよい。しかし、3官能以上のポリオール類とポリイソシアネートの反応はゲル化物を生成させるので、使用の際は上記ジオール類と混合して用い、添加量は活性水素化合物(A)の5重量%以下とする。5重量%を越えると重付加組成物合成時に多量のゲル化物が生成する。

【0019】

本発明の分子中に1の活性水素を有する活性水素化合物(B)としては、脂肪族、脂環族、芳香族のモノオール、モノアミン、ラクタム、オキシムであり、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、アミルアルコール、ペンタノール、ヘキサノール、2-エチルヘキサノール、ヘプタノール、ノニルアルコール、シクロブタノール、シクロヘキサノール、フェノール、ベンジルアルコール、アミノプロパン、アミノブタン、アミノペンタン、アミノヘキサン、アミノオクタン、 ϵ -カプロラクタム、 δ -バレロラクタム、ホルムアルドオキシム、メチルエチメケトオキシム、シクロヘキサノンオキシム等があげられる。

【0020】

上記ポリイソシアネート化合物と活性水素化合物(A)および活性水素化合物(B)の配合量は、ポリイソシアネート化合物中のイソシアネート基に対する活性水素の比(活性水素/イソシアネート基)が、1.0~2.0である。ポリイソシアネート化合物中のイソシアネート基に対する活性水素の比が2.0を越えると潜在NCO含有量が低くなり、耐候性や機械的物性を満足できない。また1.0未満ではポリウレトジオンの末端基には多量のイソシアネート基が付いていることになり、押出機およびニーダー等で活性水素化合物と熔融混合する際に架橋反応が起こるため、焼き付け時の熔融流動性が悪くなり、塗膜表面平滑性が良くない。また、活性水素化合物(B)に対する活性水素化合物(A)の当量比は1~99である。(B)に対する(A)の当量比が1未満であると重合度が低くなり、重付加組成物のガラス転移温度が室温以下となり、重付加組成物を粉体塗料用硬化剤として場合に、塗料の粉が塊状になるブロッキングを起こしやすくなる。また、(B)に対する(A)の当量比が99を越えると重付加組成物の粘度が高くなり、重付加組成物の合成が困難となり、また、それを用いた粉体塗料の表面性が悪くなる。

【0021】

本発明で使用する重付加組成物の製造に際して、ウレトジオン基含有ポリイソシアネート化合物中への活性水素化合物（A）および活性水素化合物（B）の添加は、単独かまたは混合して行ってもよいが、添加方法は反応熱の急激な上昇を防ぐために少しずつ連続的または分割添加するのが好ましい。なお単独で添加する場合の順序はどちらが先でも構わない。反応温度は、60℃未満では反応が遅く、150℃を越えるとウレタン反応以外の反応が起こり、ゲル化する場合があるので好ましくない。なお反応に際し、例えば有機スズ系等のウレタン化触媒を併用しても良い。

【0022】

本発明の重付加組成物の潜在NCO含有量は、15～25重量%で、好ましくは、16～20重量%である。潜在NCO含有量が15重量%未満では、硬化剤の添加量が多くなり、経済的に不利である。25重量%を越えると重付加組成物の製造は、合成上、困難である。

【0023】

本発明の重付加組成物の重量平均分子量は、2000～20000で、好ましくは、2000～15000である。重量平均分子量は、2000未満では末端基の増加により、架橋に関与する潜在NCO含有量の低下が起こる。架橋に関与するためにはウレトジオン基が、開環したときに、両末端がイソシアネート基となる必要があるが、主剤と反応しない末端基が多量になりすぎるとゲル分率が上昇しない。また20000を越えると、主剤と熔融混合、粉碎して塗料とした場合、塗装焼付け時の熔融粘度が高くなり、塗膜の表面平滑性が劣るので好ましくない。

【0024】

本発明で使用する重付加組成物のガラス転移温度は40～140℃で、好ましくは、50～130℃である。ガラス転移温度が40℃未満では、ポリオールと熔融混合、粉碎して粉体とした場合、夏期には保存中に粉体どうしがブロッキング（塊状化）を引き起こすことがあるので好ましくない。また140℃を越えると、これ以上の熱熔融加工温度が必要な主剤と押出機、ニーダー等で混練する場

合、ウレトジオン基の開環が起こりイソシアネート基と水酸基の反応により架橋が起こり、著しく混練機のトルクが上昇し、運転が困難になるので好ましくない。

【0025】

本発明の粉体塗料は、ポリエステルポリオール、アクリルポリオール、フッ素ポリオールから選ばれた1種以上を主剤にして上記で説明した重付加組成物を硬化剤としたものである。本発明で使用する主剤は、水酸基価が20～300 mg KOH/gであって室温で固体で、好ましくは、酸価が10 mg KOH/g以下、ガラス転移温度40～80℃、重量平均分子量5000～30000であるポリエステルポリオール、アクリルポリオール、フッ素ポリオールから選ばれた1種以上のポリオールである。本発明の粉体塗料はポリオール1当量に対して、重付加組成物の潜在NCO含有量で求めたNCO当量が0.7～1.5当量からなる粉体塗料である。重付加組成物の添加量が0.7当量未満であると架橋反応が十分でなく、塗膜の耐候性、機械的物性が劣り、1.5当量を越えると余剰の架橋剤が残存し、塗膜の機械的物性等が低下させるばかりでなく、塗料のコストアップとなる。

【0026】

本発明で使用するポリエステルポリオールとしては、例えば、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、ダイマー酸、無水マレイン酸、無水フマル酸、イソフタル酸、テレフタル酸などのカルボン酸の群から選ばれた二塩基酸の単独または混合物と、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、グリセリンなどの群から選ばれた多価アルコールの単独または混合物との縮合反応によって得られるポリエステルポリオール樹脂類、及びε-カプロラク톤を多価アルコールにより開環重合して得られるポリカプロラク톤、さらには、ヒマシ油に代表される、水酸基を有する脂肪族カルボン酸と多価アルコールとのエステル類等が挙げられる。

【0027】

本発明で使用するアクリルポリオールとしては、分子中に1以上の活性水素を

もつ重合性モノマーと、これに共重合可能なモノマーを共重合させることによって得られる。このようなものとしては、例えば、アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸-2-ヒドロキシブチルなどの活性水素をもつアクリル酸エステル類、メタアクリル酸-2-ヒドロキシエチル、メタアクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、メタアクリル酸-2-ヒドロキシブチルなどの活性水素をもつメタアクリル酸エステル類、またはグリセリンのアクリル酸モノエステルあるいはメタアクリル酸モノエステル、トリメチロールプロパンのアクリル酸モノエステルあるいはメタアクリル酸モノエステル等の多価活性水素を有する（メタ）アクリル酸エステル類等の群から選ばれた単独または混合物が挙げられる。さらに、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸-n-ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシルなどのアクリル酸エステル類、メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸エチル、メタアクリル酸イソプロピル、メタアクリル酸-n-ブチル、メタアクリル酸イソブチル、メタアクリル酸-n-ヘキシルなどのメタアクリル酸エステル類の群から選ばれた単独または混合物とを、アクリル酸、メタアクリル酸、イタコン酸などの不飽和カルボン酸、アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミドなどの不飽和アミド、およびスチレン、ビニルトルエン、酢酸ビニル、アクリルニトリルなどのその他の重合性モノマーの群から選ばれた単独または混合物の存在下、あるいは非存在下において重合させて得られるアクリルポリオール樹脂類が挙げられる。

【0028】

本発明で使用するフッ素ポリオールとしては、フルオロオレフィンまたはフッ素含有ビニル単量体と水酸基含有ビニル単量体を必須成分として、これらと共重合可能なビニル単量体と共重合させて得られるフッ素ポリオール類があげられる。上記に示したポリオール類は適宜混合して用いることも可能である。

【0029】

本発明の粉体塗料組成物は、上記に示した主剤と重付加組成物の他に顔料、着色剤、表面平滑剤、ハジキ防止剤、発泡防止剤、硬化反応促進剤、光劣化防止剤、紫外線防止剤、可塑剤、酸化防止剤、塩害防止剤等の当該技術分野で使用され

ている各種添加剤を混合して使用できる。本発明の粉体塗料の調整方法と塗装方法の一例を述べる。まず、ポリエステルポリオール、アクリルポリオール、フッ素ポリオールより選ばれた一種以上のポリオールと、重付加組成物を顔料等の上記に示した添加剤とともにヘンシェルミキサー等で一旦混合し、多軸押出し機およびニーダー等で80～150℃の温度範囲で熔融混合させる。熔融混合された粉体塗料原料は、冷却後、粗粉碎機と微粉碎機により約100μm以下の粉体にされる。粉体塗料の一般的な塗装方法はスプレーガンによる静電塗装であるが、流動浸漬槽、スプレーコート、ロールコート、カーテンフローコート等による塗装もなされる。次に、160℃以上の温度による加熱焼き付けにより、均一な塗膜を塗被体上に形成させる。

【0030】

上記の塗被体としては、主として金属板をあげることができる。金属板としては、ステンレス板、アルミニウム板、チタン板、冷延鋼板、亜鉛メッキ鋼板、クロムメッキ鋼板、アルミニウムメッキ鋼板、ニッケルメッキ鋼板等があり、必要に応じて金属表面をアルカリ脱脂等による洗浄や、塗膜との密着性を上げるために金属表面を化成処理する。また、上記金属板をあらかじめ所定の成形がなされた金属成形体でもよい。必要に応じてあらかじめ金属表面に下塗りを行っていてもよい。その下塗りの塗膜厚みとしては10μm以下が好ましい。

【0031】

本発明の塗膜を形成したプレコート金属の製造方法としては、前述した金属板もしくはあらかじめ成形された金属成形体をスプレーコート、ロールコート、カーテンフローコート、静電塗装等の通常行われている方法により金属表面に粉体塗料を付着させる。次に160℃以上の温度による加熱焼き付けにより均一な塗膜を形成させる。金属板以外の塗被体としては、コンクリート製品、木材製品およびプラスチック製品をあげることができる。

【0032】

【実施例】

以下に本発明の実施例を紹介するが、本発明はこれらの実施例により何ら制限されるものではない。

【0033】

本発明で用いた測定方法を以下に説明する。ポリイソシアネート化合物中の各成分の含有率は、下記の装置を用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）測定により得られる各ピークの面積の相対比率より求めた。ポリイソシアネート化合物中のウレトジオン基含有率とイソシアヌレート基含有率は、赤外分光光度計（FT-IR）により、ウレトジオン基（ 1767 cm^{-1} ）の吸収強度とイソシアヌレート基（ 1688 cm^{-1} ）の吸収強度について作製した検量線から求めた。

【0034】

GPCは、（カラム：昭和電工（株）KF-801、802、803各1本、キャリアー：THF、検出方法：示差屈折計、データ処理機：システム・インストルメント（株）社製SYSTEM 21）で測定した。IRスペクトルは、日本電子（株）社製フーリエ変換赤外分光光度計FT型で測定した。

【0035】

ポリイソシアネート化合物中の遊離NCO含有量は、過剰のジ-n-ブチルアミンを添加して、イソシアネート基と反応させた後、未反応のアミンの量を塩酸で逆滴定し、重量%で求めた。

【0036】

潜在NCO含有量の測定はポリイソシアネート化合物の全NCO含有量を遊離NCO含有量で差し引いた値である。全NCO含有量は重付加組成物あるいはポリイソシアネート化合物を 180°C で1時間加熱した後に、遊離NCO含有量を測定した方法で行った。

【0037】

重付加組成物のガラス転移温度は、示差走査熱量計（DSC）で測定した。

【0038】

重付加組成物の耐ブロッキング性は、試料を粉碎機で粉碎し、8メッシュで篩ったものを、 $40\text{ mm } \phi$ の試験管中に 15 g とり、 20 g/cm^2 の荷重をかけ、 40°C で240時間放置後、試料を取り出した時、もとの粉末状に戻るものを○、戻りにくいものを×とした。重付加組成物の重量平均分子量は、テトラヒド

ロフランに溶解してゲル浸透クロマトグラフ（GPC-R I 検出器）で測定して求めた。

【0039】

塗膜物性は、得られた塗料組成物を微粉碎用ハンマーミルで粉碎し、100メッシュで篩ったものを、磷酸亜鉛処理した鋼板に静電塗装し、170℃で20分間焼き付けたものを測定した。塗膜の表面平滑性は20度光沢の値で表した。塗膜の耐衝撃性はデュポン式衝撃試験機で測定し、1kg-1/2インチφの条件下で塗膜に破れが生じない最高の高さ（cm）で表した。

【0040】

耐候性試験は、カーボンアーク灯式サンシャインウェザーメーターにて行った。ブラック標準温度60℃、水噴霧時間15分の60分サイクルで実施した。250時間後の60度光沢値を試験開始前の60度光沢値で除し、保持率（％）で表した。

【0041】

実施例 1

攪拌機、温度計、冷却管を取り付けた四ッロフラスコに1, 3-ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン（以下1, 3-BICと略する。）を900g仕込み、25℃、攪拌下、トリス（ジメチルアミノ）ホスフィン 1.9gを加えた。25℃で反応を進行させ、28時間後反応液のGPC測定により、1, 3-BICのポリイソシアネート化合物への転化率が45%になった時点で、触媒を失活させず流下式薄膜蒸発装置を用いて、真空度1 Torr、蒸留温度190℃で未反応の1, 3-BICを除去した。得られたウレトジオン基を含むポリイソシアネート化合物 a は、微黄色、透明の液体で、収量は317g、粘度は3200 mPa・s（25℃）、遊離NCO含有量は19.1重量%であった。また、GPC分析及びIR分析より1, 3-BICモノマーは1%以下、イソシアヌレート比率1%未満、潜在NCO含有量は20.8重量%であった。25℃下、3か月たってもイソシアヌレート比率は変化しなかった。

触媒と同時に蒸留回収した1, 3-BIC 445gを、25℃、攪拌下、43時間反応させると、GPC測定により1, 3-BICのポリイソシアネート化

合物への転化率が45%になった。触媒を失活させず流下式薄膜蒸発装置を用いて、真空度1 Torr、190℃の温度で未反応の1, 3-BICを除去した。得られたウレトジオン基を含むポリイソシアネート化合物bは、微黄色、透明の液体で、収量は166 g、粘度は2450 mPa・s (25℃)、NCO含有量は19.6重量%であった。また、GPC分析及びIR分析より1, 3-BICモノマーは1%以下、イソシアヌレート比率 1%未満、潜在NCO含有量は20.5重量%であった。25℃下、3か月たってもイソシアヌレート比率は変化しなかった。

2回目の合成で得られた、触媒と同時に蒸留回収した1, 3-BIC 240 gを、25℃、攪拌下、120時間反応させると、GPC測定により1, 3-BICのポリイソシアネート化合物cへの転化率が28%になり、触媒を失活させず、回収1, 3-BICと触媒からなるウレトジオン体の合成が可能であった。

【0042】

実施例2

攪拌機、温度計、冷却管を取り付けた四ッ口フラスコに1, 3-BICを90 g仕込み、25℃、攪拌下、トリス（ジメチルアミノ）ホスフィン 1.9 gを加えた。25℃で反応を進行させ、28時間後反応液のGPC測定により、1, 3-BICのポリイソシアネート化合物への転化率が45%になった時点で、触媒を失活させず流下式薄膜蒸発装置を用いて、真空度1 Torr、蒸留温度190℃で未反応の1, 3-BICを除去した。得られたウレトジオン基を含むポリイソシアネート化合物dは、微黄色、透明の液体で、収量は317 g、粘度は3200 mPa・s (25℃)、遊離NCO含有量は19.1重量%であった。また、GPC分析及びIR分析より1, 3-BICモノマーは1%以下、イソシアヌレート比率 1%未満、潜在NCO含有量は20.8重量%であった。25℃下、3か月たってもイソシアヌレート比率は変化しなかった。

触媒と同時に蒸留回収した1, 3-BIC 445 gに1, 3-BICを55 g追加し、更にトリス（ジメチルアミノ）ホスフィン 0.8添加して、25℃、攪拌下、43時間反応させると、GPC測定により1, 3-BICのポリイソシアネートへの転化率が45%になった。得られたウレトジオン基を含むポリ

イソシアネート化合物 e は、微黄色、透明の液体で、収量は 317 g、粘度は 3200 mPa・s (25℃)、遊離 NCO 含量は 19.1 重量%であった。また、GPC 分析及び IR 分析より 1, 3-BIC モノマーは 1% 以下、イソシアヌレート比率 1% 未満、潜在 NCO 含有量は 20.8 重量%であった。25℃下、3 か月たってもイソシアヌレート比率は変化しなかった。

【0043】

比較例 1

攪拌機、温度計、冷却管を取り付けた四ッ口フラスコに IPDI を 1020 g 仕込み、25℃、攪拌下、トリス（ジメチルアミノ）ホスフィン 2.1 g を加えた。25℃で反応を進行させ、93 時間後反応液の GPC 測定により、IPDI のポリイソシアネート化合物への転化率が 33% になった時点で、触媒を失活させず流下式薄膜蒸発装置を用いて、真空度 1 Torr、蒸留温度 190℃で未反応の IPDI を除去した。得られたウレトジオン基を含むポリイソシアネート化合物 f は、微黄色、透明の液体で、収量は 261 g、粘度は 100000 mPa・s 以上 (25℃)、遊離 NCO 含有量は 18 重量%であった。また、GPC 分析及び IR 分析より IPDI モノマーは 1% 以下、イソシアヌレート比率 1% 未満、潜在 NCO 含有量は 16 重量%であった。25℃下、3 か月たってもイソシアヌレート比率は変化しなかった。IPDI の場合、粘度が高く、潜在 NCO 含有量が低い。

【0044】

比較例 2

攪拌機、温度計、冷却管を取り付けた四ッ口フラスコに HDI を 1009 g 仕込み、25℃、攪拌下、トリス（ジメチルアミノ）ホスフィン 5.0 g を加えた。25℃で反応を進行させ、41 時間後反応液の GPC 測定により、HDI のポリイソシアネート化合物への転化率が 41% になった時点で、触媒を失活させず流下式薄膜蒸発装置を用いて、真空度 1 Torr、蒸留温度 190℃で未反応の HDI を除去した。得られたウレトジオン基を含むポリイソシアネート組成物 g は、微黄色、透明の液体で、収量は 294 g、粘度は 35 mPa・s 以上 (25℃)、遊離 NCO 含有量は 23 重量%であった。また、GPC 分析及び IR 分

析より HDI モノマーは 1% 以下、イソシアヌレート比率 1% 未満、潜在 NCO 含有量は 20 重量% であった。25℃ 下、3 か月たってもイソシアヌレート比率は変化しなかった。

【0045】

実施例 3

実施例 1 で得たウレトジオン基を含むポリイソシアネート化合物 a 41 g (0.20 当量) をニーダーに入れ、回転数 130 rpm、温度を 130℃ に保ち、NCO 基/OH 基のモル比が 1.05 になるように 1,4-ブタンジオール 7.8 g (0.174 当量)、2-エチルヘキサノール 4.0 g (0.031 当量) 及びウレタン化触媒としてジブチル錫ジラウリル酸 0.06 g を添加して、そのまま 10 分撹拌を続け、降温して、ポリマーを取り出し、室温まで冷却した。得られた重付加組成物 A は、重量平均分子量 15000、ガラス転移温度は 60℃、表 1 に示したように熔融粘度が低く、潜在 NCO 含有量が高く、耐ブロッキング性は良好であった。

【0046】

実施例 4

実施例 1 で得たウレトジオン基を含むポリイソシアネート化合物 a 41 g (0.20 当量) をニーダーに入れ、回転数 130 rpm、温度を 130℃ に保ち、イソシアネート/活性水素比が 1.05 になるように 1,4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン 12.5 g (0.174 当量)、2-エチルヘキサノール 4.0 g (0.031 当量) 及びウレタン化触媒としてジブチル錫ジラウリル酸 0.06 g を添加して、そのまま 10 分撹拌を続け、降温して、ポリマーを取り出し、室温まで冷却した。得られた重付加組成物 B は、重量平均分子量 13000、ガラス転移温度 52℃、表 1 に示したように熔融粘度が低く、潜在 NCO 含有量が高く、耐ブロッキング性は良好であった。

【0047】

比較例 3

比較例 1 で得たウレトジオン基を含むポリイソシアネート化合物 f 41 g (0.20 当量) をニーダーに入れ、回転数 130 rpm、温度を 130℃ に保ち

、イソシアネート／活性水素比が1.05になるように1,4-ブタンジオール 7.8 g (0.174 当量)、2-エチルヘキサノール 4.0 g (0.031 当量) 及びウレタン化触媒としてジブチル錫ジラウリル酸 0.06 g を添加して、そのまま10分撹拌を続け、降温して、ポリマーを取り出し、室温まで冷却した。得られた重付加組成物Cは、重量平均分子量 7000、ガラス転移温度 90℃、表1に示したように、耐ブロッキング性は良好であったが、熔融粘度が高く、潜在NCO含有量が低い。

【0048】

比較例 4

比較例2で得たウレトジオン基を含むポリイソシアネート化合物 g 41 g (0.20 当量) をニーダーに入れ、回転数130 rpm、温度を130℃に保ち、NCO基／OH基のモル比が1.05になるように1,4-ブタンジオール 7.8 g (0.174 当量)、2-エチルヘキサノール 4.0 g (0.031 当量) 及びウレタン化触媒としてジブチル錫ジラウリル酸 0.06 g を添加して、そのまま10分撹拌を続け、降温して、ポリマーを取り出し、室温まで冷却したが、固体にならず、寒天状であった。HDIの場合、固体にならず、ガラス転移温度は10℃で、耐ブロッキング性は良くなかった。粉体塗料の硬化剤として使用できない。

【0049】

【表1】

【表1】

	熔融粘度 (mPa·s/130℃)	潜在 NCO 含有量 (重量%)	耐ブロッキング性
実施例 3	260	19	○
実施例 4	690	17	○
比較例 3	6,000	13	○

【0050】

実施例 5

水酸基価 53 mg KOH / g、ガラス転移温度 59℃のポリエステルポリオー

ル 88. 2重量部に実施例3で得られた重付加組成物A 11. 8重量部と酸化チタン50重量部、モダフロー2000(モンサント社製の流動促進剤)を1. 0重量部、ベンゾインジ(和光純薬工業社製のピンホール防止剤) 0. 5重量部、ブチル錫ジラウレート0. 5重量部を配合した。この配合物をヘンシェルミキサーで一旦混合した後に、二軸押出機で100℃において熔融混合し、出てきた熔融物を10℃のピンチローラーで冷却し、粉体塗料を得た。得られた粉体塗料を粗粉碎機と微粉碎機により粉碎し、100メッシュで篩った粉体をスプレーガン式静電塗装機で磷酸亜鉛処理した鋼板に塗装し、焼き付けた塗膜物性を測定した。結果を表2に示す。焼き付け時にブロック剤の悪臭がせず、得られた塗膜の性能は優れた結果であった。

【0051】

実施例6

水酸基価53mg KOH/g、ガラス転移温度59℃のポリエステルポリオール 87. 2重量部に実施例4で得られた重付加組成物B 12. 7重量部と酸化チタン50重量部、モダフロー2000を1. 0重量部、ベンゾインジ 0. 5重量部、ブチル錫ジラウレート0. 5重量部を配合した。この配合物をヘンシェルミキサーで一旦混合した後に、二軸押出機で100℃において熔融混合し、出てきた熔融物を10℃のピンチローラーで冷却し、粉体塗料を得た。得られた粉体塗料を粗粉碎機と微粉碎機により粉碎し、100メッシュで篩った粉体をスプレーガン式静電塗装機で磷酸亜鉛処理した鋼板に塗装し、焼き付けた塗膜物性を測定した。結果を表2に示す。焼き付け時にブロック剤の悪臭がせず、得られた塗膜の性能は優れた結果であった。

【0052】

比較例5

水酸基価53mg KOH/g、ガラス転移温度59℃のポリエステルポリオール 84. 5重量部に比較例3で得られた重付加組成物C 15. 5重量部と酸化チタン50重量部、モダフロー2000を1. 0重量部、ベンゾインジ 0. 5重量部、ブチル錫ジラウレート0. 5重量部を配合した。この配合物をヘンシェルミキサーで一旦混合した後に、二軸押出機で100℃において熔融混合し、

出てきた溶融物を 10℃ のピンチローラーで冷却し、粉体塗料を得た。得られた粉体塗料を粗粉碎機と微粉碎機により粉碎し、100メッシュで篩った粉体をスプレーガン式静電塗装機で磷酸亜鉛処理した鋼板に塗装し、焼き付けた塗膜物性を測定した。結果を表 2 に示す。焼き付け時にブロック剤の悪臭がせず、得られた塗膜の性能は劣った結果であった。

【0053】

【表 2】

【表 2】

硬化剤	170℃/20 分硬化後 塗膜性能			沸水 1 時間試験後 塗膜性能		耐候性試験 (光沢保持率)
	20 度光沢	エリクセン値	デュポン衝 撃値	エリクセン値	デュポン衝 撃値	60 度光沢
	%	mm	表 cm	mm	表 kg·cm	%
実施例 5	80	7<	30	7<	30	82
実施例 6	81	7<	50	7<	10	83
比較例 5	78	<1	<10	<4	<10	80

【0054】

【発明の効果】

本発明のポリイソシアネート化合物を用いて得た重付加組成物を硬化剤とする粉体塗料は、ブロック剤の解離がなく安全性、衛生性が良好で、従来のウレトジオン系粉体塗料よりも潜在 NCO 含有量が高く、経済性も良い。さらに、硬化温度は低く、塗膜の表面平滑性、耐候性、および機械的物性に優れる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 イソシアヌレート比率（イソシアヌレート基含有率 $\times 100 /$ （イソシアヌレート基含有率＋ウレトジオン基含有率））が低いウレトジオン基含有ポリイソシアネート化合物とその製造方法、および重付加組成物を提供し、特に粉体塗料等の硬化剤に用いた場合に、表面平滑性や耐候性、及び機械的物性に優れた塗膜を形成し、提供する。

【解決手段】 ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサンより得られるウレトジオン基を含むポリイソシアネート化合物、活性水素化合物と重付加反応させることにより得られる重付加組成物、および該重付加組成物を用いた粉体塗料。

【選択図】 無し

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 0 1 9 2 4 4
受付番号	5 0 3 0 0 1 3 4 2 6 5
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 5 年 1 月 2 9 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成15年 1月28日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 3 - 0 1 9 2 4 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 4 4 6 6]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区丸の内 2 丁目 5 番 2 号

氏 名

三菱瓦斯化学株式会社

2. 変更年月日

1 9 9 4 年 7 月 2 6 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都千代田区丸の内 2 丁目 5 番 2 号

氏 名

三菱瓦斯化学株式会社